

⑤ Int. Cl.²
H 05 K 3/02

⑥ 日本分類
59 G 401

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

昭51-35711

特 許 公 報

⑨ 公告 昭和51年(1976)10月4日

庁内整理番号

発明の数 1

(全 4 頁)

1

2

④印刷回路板

審 判 昭47-204
 ⑪特 願 昭44-78209
 ⑫出 願 昭44(1969)10月2日
 優先権主張 ⑬1968年10月3日 ⑭アメリカ国 ⑮764947
 ⑯発 明 者 ベティ・マウド・ルーセ
 アメリカ合衆国オハイオ州44094
 ウイロウィツク・イースト 330ス
 トリート393
 同 ベティ・リー・ベルダン
 同所
 ⑰出 願 人 グールド・インコーポレイテツド
 アメリカ合衆国イリノイ州60631
 シカゴ・ウェスト・ブリン・モア
 ー・アヴエニュー8550インタ
 ーナショナル・タワー・ビルディ
 ング1000
 ⑱代 理 人 弁理士 福光勉 外1名

発明の詳細な説明

本発明は、印刷回路の導電性エレメントとして用いる改良された金属複合物を生成する銅箔の電気化学的表面処理体及びその製造方法に係るものである。

印刷回路は、ラジオ、テレビジョン、コンピューター等の如き種々の電気器具に広く用いられている。超小型の電子品の需要を満足し、高密度の相互接続体を有する印刷回路板の次第に高まつた需要を満足するために開発された多層積層板は特に重要である。合成プラスチック又は樹脂と銅箔とから成るこれらの積層板は、回路がその表面のみでなく積層板の厚み全体にわたって間隔をあけて形成することができるようになされる。一層又は多層の積層板がプラスチック層の抵抗性と銅箔のはがれ強さを満足に示すために、特に、これ

らの抵抗とはがれ強さをできるだけ高く維持しなければならない。そのため、厳格な生産品質制御測定が求められ、また銅箔及び接着剤の如き原材料の特別の要件が課せられる。米国特許第

3,220,897号明細書には、接着性を良くするために銅箔に「ふしこぶ」のある表面を形成するように電解的に処理した銅箔が記載されている。同様に、米国特許第3,293,109号明細書によると、銅箔は、その外表面に無数の微細な突出部を有すると、良好な接着性を有することが判る。この突出部の内心は銅-銅酸化物粒子を含み、前記微細な突出部は銅被覆によつて包まれている。

上記2つの特許によつて示された2つの形式の銅箔は、それが接着すると一層積層板であろうが多層積層板であろうが良質なものとなる。しかし困難の1つの原因は、仕上りの印刷回路板の樹脂層全体を通して、しばしば、しみとか汚れがあることである。かつ色の汚れは特に厄介なものであるが、これらのしみは樹脂の誘電特性に悪影響を与え、その結果印刷回路の全体性能に悪影響を与える傾向がある。同様にして最終製品の物理的外観も望ましくない。

このしみを生ずる実際の仕組は充分に理解されていない。しかし、その原因は銅箔と樹脂層との間の化学的又は機械的あるいはその両方の相互作用の結果であると考えられている。高圧-高温処理を含む積層工程は熱老化したときエポキシ-ガラス板のしみと共に箔の接着の減退として表わされるような相互関係を生ぜしめるように思われる。

本発明の1つの目的は、樹脂層のしみが殆んど減少するようにした一層又は多層積層板に用いる被処理銅箔を提供することである。

本発明の他の目的は、処理された銅箔が積層板の接着層の熱による品質低下を防止するようにした銅箔複合物から成る積層板を提供することである。

更に他の目的は、印刷回路板のしみを大部分なくす方法を提供することである。

本発明の他の目的は、以下の説明から容易に明らかとなることと思う。

積層板に用いる銅箔にインジウム、亜鉛、黄銅（銅-亜鉛合金）の薄い層を電着することによつてこの銅箔を処理するとしめとか、かつ色の汚れが一層及び多層の積層板に殆んど減少することが判つた。この層の厚みを 10.16×10^{-4} センチ（4マイクロセンチ）程度に小さくすることができ10
るが、この層は銅箔と樹脂基体との間の障壁として作用し、しみが拡がるのを阻止する銅箔積層板を形成する。しみをなくすということは、金属の銅と樹脂との間の化学的又は機械的あるいはその両方の相互作用をなくすことによつて行われると15
信じられる。

この障壁層は、特定の金属層に係る公知の標準的な電着法により銅箔に設けられる。この場合、銅箔の表面は、ローラで付着されようが電着されようが任意の形状、例えば滑らかにするかあるいはふしこぶ状にすることができる。しかし、接着性を良好にするためにふしこぶ状の表面が好ましい。

銅箔層の一方の面に亜鉛とインジウムと黄銅とからなる群から選択された少なくとも 10.16×10^{-4} センチ（4マイクロインチ）の厚みを有する電着金属層の一方の面が緊密に接触して直接固定された銅箔層から成る複合金属構造体を備え、前記複合金属構造体は銅と接触して配置されるとしみを形成するものとして知られているエポキシ25
の如き樹脂性基板に前記電着金属層が接触するように緊密に固定されている印刷回路板。

本発明に用いる障壁層であるインジウム、亜鉛及び黄銅はその余剰量を返除く場合余剰の銅と共に印刷回路技術で通常用いられる過硫酸アンモニウムによつて容易に除去することができる。障壁層としてはこの外にニッケルが掲げられるが、ニッケルは塩化鉄によつて除去することができるのみであり、塩化鉄は印刷回路に存在する所望の鉛-錫半田をも除去するのでニッケルを障壁層とし40
て用いることは好ましくない。またその他青銅も障壁層として用いることができるが、青銅は過硫酸アンモニウムで十分に腐蝕されないのが好ましくない。また、錫、コバルトも持続的な作業にお

いて腐蝕によつて効率よく除去することが困難であることが判つた。

フラデーの法則から計算された障壁層の厚みは変えることができる。約1インチの100万分の4の厚みの障壁層は酸化物又はぼろぼろの粒子を比較的に掃い取つた箔に堆積すると満足に作用する。しかし、接着の目的でふしこぶ状の表面又は銅-銅酸化物の粒子から成る幾分変位できる層を有する表面にするように予め処理すると、積層中に樹脂にこれらの粒子が移行するのを阻止するため粒子又は銅-銅酸化物の突起又はその両方を包むのに十分に障壁層の厚みを増大しなければならない。もちろん、障壁層の厚みは銅箔の純度と導伝度に悪影響を与えないようにその制限を越えることができない。本発明を応用する場合、障壁層は蒸着の如き他の手段によつて形成することができるのでこの障壁層は銅箔の表面に電着する必要がないことは理解されるべきである。

障壁層の堆積を完了した後、次いで銅箔は水洗いし、積層の準備をする。しかし、積層前に箔を腐蝕防止剤で処理することが望ましい。

本発明により処理された銅箔は印刷回路の導伝エレメント、特に多層積層板として用いると優秀な結果が得られた。積層後しみは見られないし、はがれ強さは、硬化後あるいは100時間の間150℃で熱老化した後でも殆んど同じに保持されている。

以下の実施例は本発明の利点を示すものである。はがれ強さは接着結合度の有効性を示し、表面に対し90度の角度で引いたとき樹脂基体から1インチ巾のストリップの銅箔を剥すのに必要なポンドで表わした力で測定される。1インチ当り7ポンド以上のはがれ強さは印刷回路の要件を満足するのに必要である。

実施例 I

黄銅障壁層

ふしこぶ状の表面を有する1オンスの銅箔を以下の組成のメツキ溶液を経て引き出し、この場合、陽極は箔の片面に相対して配置した。

シアン化ナトリウム	110g/l
水酸化ナトリウム	60g/l
シアン化銅	90g/l
シアン化亜鉛	5.3g/l

浴の温度は約50℃に維持した。11.0~11.5

のpHと500 asf(1平方フィート当りのアンペア)の電流密度を用いた。露出時間は10秒で

10~12マイクロインチの厚さの黄銅層を形成した。この黄銅はa型、即ち、約65%のCuと35%のZnとから成っている。

この浴の効率、重量測定と化学分析を行うためにステンレス・スチール板にメツキした試料について試験作業から計算された。50 asfで50℃で11.4のPHでの典型的な作業により次の結果を得た。

時間(秒)	重量の増加(g)	%Cu	厚みマイクロインチ (計算値)
5	140	64.3	5.4
15	376	67.6	14.5
30	584	66.1	22.6

厚みは次式から計算した。

$$t = \frac{3.94 \times [\text{重量増加}]}{A \times \rho}$$

上式でAは平方センチで表わした面積、 ρ は立方センチ当りのgで表わした合金の密度である。

次いで、この銅箔-黄銅層の複合物をゼネラル・エレクトリック社製のFR4エポキシ/ガラスと積層した。樹脂基体はきれいでしみがなかつた。150℃で72時間熱老化した後、はがれ強さは8.3ポンド/インチで変化がなかつた。

実施例 II

亜鉛障壁層

次の組成のメツキ溶液を用いて実施例 I の方法

に従った。

硫酸亜鉛—350 g/l

かんぞう(licorice)—1 g/l

この方法に用いた電流密度は40 asf、PHは

4.2、温度は55℃、時間は40秒であつた。

障壁層の厚みは95%の計算効率を基にして

20~25マイクロインチであつた。

銅箔-亜鉛層の複合物を実施例 I で行つたと同じように積層し、その結果しみもはがれ強度の損

失もみられなかつた。

実施例 III

インジウム障壁層

アメリカ合衆国のインジウム・コーポレイション(Indium Corporation)から得られ

た浴CY-AN-INと同じメツキ溶液を用いて実施例 I の方法に従った。

障壁層の更みは各メツキ前の効率試験作業によって測定された。この方法に用いた特定の浴は、

1アンペア/分当り11.5 mg のインジウムを供

給することができた。インジウムの1平方インチ当り各1.21 mg は10マイクロインチに等しい。

24平方インチの試験試料を2分間で1アンペア即ち合計23mgメツキした。その結果、障壁の厚

みは約8マイクロインチであつた。これもまた積層後にしみはみられなかつた。

本発明の障壁層の利点を示す実施例は第1表に示してあり、この表でふしこぶ状表面を有する1オンスの銅箔を用いて積層板はGE-FR4エポキシ/ガラスである。

第 I 表

障壁層	厚み (マイクロインチ)	はがれ強さ (積層した時の時当りのポンド)	はがれ強さ (150℃で72時間熱老化後の時当りのポンド)	註
1. —	—	7.5—8	6—7	汚れとしみが観察される
2. 黄銅	4	8.3	8.3—8.5	きれい・しみ無
3. 黄銅	8.5	8.0	8.0	同上
4. 亜鉛	12	8.5—9.0	8.0—8.5	同上
5. 黄銅 (90%Cu+10%Sn)	10	7.0—7.4	9 ※	同上
6. インジウム	10	8.2—8.4	9.5—10 ※	同上

※ 100時間の熱老化

導伝性エレメントとして銅箔—金属層複合物を用いる印刷回路は、積層後に樹脂層のしみが殆んど又は全く拡がらなかつた。更にはがれ強さの損失もみられなかつた。この印刷回路板を目で見たとき、この回路板は、障壁層を用いない銅箔を用いた回路板に比べてきれいな外観を有する。本発明を用いた積層板も電子マイクロプローブ(microprobe)でみると、銅イオンが樹脂層へ移行するのが著しく減少したことがわかつた。

特定の幾つかの実施例を記載したが、本発明の精神から逸脱することなく、幾つかの変形例があることは当業者には明らかであろう。

例えば、フェノール、エポキシ又は紙—フェノール、紙—エポキシの如き銅と接触するとしみを生

ずる傾向がある他の樹脂性基板に接合される銅箔層から成る印刷回路板にも本発明を適用すること

ができることは当業者には自明のことである。

⑤特許請求の範囲

1 銅箔層の一方の面に亜鉛とインジウムと黄銅とから成る群から選択された少なくとも10.16 $\times 10^{-6}$ センチ(4マイクロインチ)の厚みを有する電着金属層の一方の面が緊密に接触して直接固定された銅箔層から成る複合金属構造体を備え、前記複合金属構造体は銅と接触して配置されるとしみを形成するものとして知られているエポキシの如き樹脂性基板に前記電着金属層が接触するように緊密に固定されている印刷回路板。

⑥引用文献

特 公 昭34-8236
特 公 昭37-17482